

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

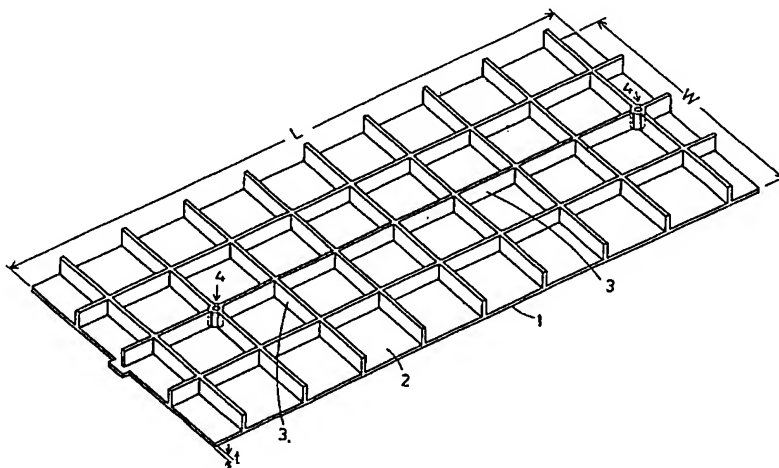
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/061939 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B29C 45/00, (SUZUKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県 鈴鹿市 伊船町 1900 番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社 社内 Mic (JP).
B29B 17/00 // B29K 25:00, 23:00, 21:00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00619
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-013765 2002 年 1 月 23 日 (23.01.2002) JP
特願2002-229903 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP
- (74) 代理人: 宇佐見 忠男 (USAMI, Tadao); 〒467-0035 愛知県 名古屋市 瑞穂区 弥富町 月見ヶ岡 3 2 番地 1 0 2 号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, SG, US, VN.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鈴鹿富士ゼロックス株式会社 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒519-0393 三重県 鈴鹿市 伊船町 1900 番地 Mic (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 康公
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE OF RECLAIMED THERMOPLASTIC RESIN

(54) 発明の名称: 再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法



(57) Abstract: A process for producing molded thermoplastic resin recycles which are free from defects such as sinkmarks, deformation, and warpage and have satisfactory uniformity in dimension despite differences in molding shrinkage among the recycles, without the necessity of changing the design of the injection molding machine or molding conditions for every recycle. The process comprises producing the molded articles by the gas-assisted method or injection foaming method, in which a pressure is applied to the molten molding material in the mold cavity. In this process, the molten molding material satisfactorily conforms to the mold cavity, and the strain caused by shrinkage by cooling is absorbed by gas bubbles or voids present in the inner parts of the molding. Consequently, the moldings are prevented from developing defects such as sinkmarks, deformation, and warpage, and the differences in molding shrinkage among the recycles are eliminated. Thus, products having satisfactory dimensional uniformity can be obtained.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明の課題は、熱可塑性樹脂をリサイクルする場合、射出成形機的设计や成形条件をリサイクルのたびに変更することなく、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥のない、更にリサイクルによる成形収縮率の変化に基づく寸法の良いリサイクル成形品を得ることにあり、該成形品の成形方法として、金型内の成形材料溶融物に圧力が及ぼされるガスアシスト法や発泡射出成形法を適用する。このような方法にあっては、成形材料溶融物は金型キャビティ内に良好に付き回ると共に、冷却収縮歪が成形品内部のガス孔や機構に吸収され、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥発生が防止され、かつリサイクルによる成形収縮性の変化が解消され、寸法の良い製品を得ることができる。

明 細 書

再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

技術分野

- 5 この発明は、熱可塑性樹脂成形品の廃品をリサイクルして再び熱可塑性樹脂成形品を製造する方法に関するものである。

技術背景

- 10 最近、熱可塑性樹脂成形品の廃品のリサイクルが関心を集めている。上記熱可塑性樹脂成形品のリサイクルは、該成形品の廃品を粉碎し、該粉碎物をそのまま成形材料とするか、あるいは該粉碎物を溶融押出し切断してペレット化することによって成形材料とする（例えば、国際公開第 9 7 / 3 8 8 3 8 号パンフレット（WO 9 7 / 3 8 8 3 8）参照）。

- 15 該再生熱可塑性樹脂はリサイクル時、ペレット化の際あるいは成形時に熱が及ぼされて劣化し、得られるリサイクル成形品の耐衝撃性等の物性が低下する。特にジエン系ゴムを含有する熱可塑性樹脂、例えばアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABSおよび/またはHIPS変性のポリフェニレンエーテル（変性PPE）等はリサイクルの際、該ジエン系ゴムの不飽和結合部分の切断が起こり、物性の低下が著しく、またポリプロ
20 ピレンのような α 位にメチル基が存在するオレフィン系重合体も、該メチル基の電子排斥力により重合鎖が切断され易く、物性の低下が著しい。そこで最近リサイクル時の物性の低下を阻止する手段として、リサイクル時にリサイクル改良剤を添加することが提案されている。該リサイクル改良剤としては主として該熱可塑性樹脂に相溶するゴム状物質が使用されている（例えば、国際公開第 0 0 / 5 3 3 8 4 号
25 パンフレット（WO 0 0 / 5 3 3 8 4）参照）。

熱可塑性樹脂成形品の製造には主として射出成形が適用されている。しかし上記したように熱可塑性樹脂はリサイクルによって及ぼされる熱履歴によって劣化し、

再生熱可塑性樹脂の熔融流動特性が変化する。熔融流動特性の変化は該再生熱可塑性樹脂を 1 質量%以上、特に 5 質量%以上新規熱可塑性樹脂に添加した場合でも起こる。更に物性の低下を阻止するためにリサイクル改良剤を添加しても、熱可塑性樹脂の熔融流動特性が変化する。このような熔融流動特性の変化は射出成形時に熔融成形材料の型への付き回り性の悪化の原因となり、成形品にひけ、ゆがみ、反り等の欠陥が発生、また成形収縮率が変わることによって、製品の出来上がり寸法に差が生じる。

上記欠陥を解決する手段としては、射出成形の際の射出充填圧を高くする手段が考えられる。しかし熱可塑性樹脂はリサイクルの繰返しの度にその熔融流動特性が変化するので、リサイクルの度に射出成形圧や射出温度等の射出成形条件を新たに設定し、また金型設計も変更する必要がある。

発明の開示

本発明は上記課題を解決するために、熱可塑性樹脂成形品の廃品から回収した再生熱可塑性樹脂あるいは該再生熱可塑性樹脂を 1 質量%以上新規熱可塑性樹脂に配合した配合物をガスアシスト法または発泡射出成形法によって射出成形する再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法を提供するものである。

ここで、廃品とは、市場から回収した使用済みの樹脂成形品はもとより、成形加工時に発生するバリ、あるいはスプルーやランナー部分に溜まった熱可塑性樹脂、トリミングの際に発生する切削屑、成形不良品、樹脂製品の組立時に発生する切削屑や不良品等を言う。

本発明が有用に適用される熱可塑性樹脂は、スチレン系樹脂およびオレフィン系樹脂である。また熱可塑性樹脂がジエン系ゴムおよび／またはオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを含んでいる場合、本発明は更に有用に適用される。

前記再生熱可塑性樹脂あるいは前記配合物を射出成形するにあたり、前記再生熱可塑性樹脂あるいは前記配合物に、該熱可塑性樹脂と相溶するゴム状物質をリサイクル改良剤として 1～5 質量%添加配合することが望ましい。

前記熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂である場合には、該スチレン系樹脂に相溶するゴム状物質としては、ジエン系ゴムおよび／またはオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを幹部とし、スチレン系樹脂と相溶性を有する重合鎖をグラフト鎖とするグラフト重合体であることが望ましい。また前記熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である場合には、該オレフィン系樹脂に相溶するゴム状物質としては、エチレン- α -オレフィン共重合体であることが望ましい。

前記熱可塑性樹脂成形品の表面には、前記熱可塑性樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂をビヒクルとして使用した塗料および／またはインキが塗布されているか、あるいは、前記熱可塑性樹脂成形品の表面には、前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂のシートが、前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂からなる接着剤によって接着されているか、あるいは、前記熱可塑性樹脂成形品は主部と、該主部に接着剤または溶接棒によって接合されている付属部とからなり、該接着剤は前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂からなり、該溶接棒は前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂からなると、前記熱可塑性樹脂成形品は塗料膜やインキ膜を剥離除去したり、シートを剥離除去したり、接着剤や溶接棒を剥離除去することなく、そのまま粉碎してリサイクルすることが出来る。

このような成形品は分別することなくそのまま粉碎してリサイクルすることが出来る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示すリサイクル樹脂材料で再成形加工された成形品の斜視図である。

符号の説明

- 1 成形品
- 2 板

3 リブ

4 ガス注入口

発明を実施するための最良の形態

5 [熱可塑性樹脂成形品]

本発明でリサイクルの対象となる熱可塑性樹脂成形品とは、一般的に熱可塑性樹脂が使用されている成形品のことであり、例えば、自動車、輸送機、OA機器、家電製品の筐体や部品、あるいは文房具用品等のあらゆる成形品のことである。

上記熱可塑性樹脂成形品の熱可塑性樹脂としては、一般に成形材料として使用される熱可塑性樹脂がすべて包含される。このような熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS）、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体（AAS、ASA）、アクリロニトリル・エチレンゴム・スチレン共重合体（AES）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体（ACS）等のスチレン系樹脂、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー等のポリオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、メチルメタクリレート・スチレン共重合体等のアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル（PVA）、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体等の塩素化ビニル系樹脂、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE）ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSF）等のエンジニアリングプラスチック、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（SIS）、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体（SEPS）等のスチレン系熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、オレフィン系エラストマー、あるいはP

Pとエチレン・プロピレングム（EPMおよび／またはEPDM）とのポリマーアロイ、ABSとPCとのポリマーアロイ、HIPSとPCとのポリマーアロイ、ABSとポリブチレンテレフタレート（PBT）とのポリマーアロイ等のポリマーアロイ等が例示される。

- 5 上記熱可塑性樹脂には、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維、セラミック繊維、金属繊維、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、シリカ、メタ珪酸カルシウム、瀝青質微粉末、ゼオライト、珪藻土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、アルミナ、酸化鉄、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、リトポン、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、二硫化モリブデン、ゴム粉末、エポナイト粉
- 10 末、セラック、木粉、ココナット椰子殻粉、コルク粉末、セルロースパウダー、木材パルプ、紙、布や、雲母粉、グラファイト、硝子球（GB）、火山硝子中空体、炭素中空球、無煙炭粉末、人造水晶石、シリコーン樹脂微粉末、シリカ球状微粒子等の充填剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等が添加されてもよい。

- 本発明が有用に適用される熱可塑性樹脂としては、一般に成形用として多用される
- 15 スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂があり、特に本発明が有用に適用される熱可塑性樹脂としては、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム等のジエン系ゴムを含む熱可塑性樹脂、および α -オレフィン樹脂がある。上記ジエン系ゴムを含む代表的な熱可塑性樹脂としては、ABS、HIPS、および変性PPEがあり、 α -オレフィン樹脂の代表的なものはポリプロピレンがある。ジエン系ゴム
- 20 は不飽和結合を含んでいるので、リサイクルの際に及ぼされる熱あるいは機械的剪断力によって該不飽和結合が切断され易い。また、 α -オレフィン樹脂は α 位のメチル基の電子排斥力によってリサイクルの際に及ぼされる熱あるいは機械的剪断力によって重合鎖が切断され易く、このようなジエン系ゴムを含む熱可塑性樹脂または α -オレフィン樹脂はリサイクルにより物性が低下し易く、熔融流動特性が変
- 25 化し易い。

上記熱可塑性樹脂成形品の廃品は、公知の方法で粉碎され、そのまま再び熱可塑性樹脂成形品を成形する成形材料とされるか、あるいは、所望なれば該粉碎物はペ

レット化され、成形材料とされる。上記再生熱可塑性樹脂は、新規熱可塑性樹脂と混合されて成形材料とされてもよい。この場合は、リサイクル効率を高めるため該再生熱可塑性樹脂は新規熱可塑性樹脂に対して、1質量%以上、望ましくは5質量%以上添加されるが、前記したようにこの程度の添加量でも熔融流動特性が変化

5 するので本発明が有用に適用される。

〔塗装、印刷〕

上記熱可塑性樹脂成形品には表面に塗料が塗布されたり、インキによって印刷が施されている場合がある。この場合、該塗料やインキのビヒクルとして使用される樹脂として、該成形品の樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を使用することが望ましい。本発明において、「相溶性を有する」とは樹脂相互が分子的に混ざり合う状態以外、一方の樹脂が他方の樹脂に海-島状に分散して相分離を起さない状態も含める。

上記スチレン系樹脂に相溶する樹脂としては、スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC等が例示され、PPEあるいは変性PPEに相溶する樹脂としては、PPE、変性PPE、スチレン系樹脂、PC等が例示され、オレフィン系樹脂に相溶する樹脂としてはオレフィン系樹脂、ハロゲン化オレフィン系樹脂等が例示される。

特に溶剤に対する溶解性、塗膜乾燥性、塗装作業性、印刷作業性等の塗料あるいはインキ適正を考慮すれば、スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC等の成形品に対してはスチレン変性アクリル樹脂をビヒクルとする塗料またはインキを使用することが望ましい。

該スチレン変性アクリル樹脂とは、スチレンとアクリルエステルからなる共重合体であり、該アクリルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i s o-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i s o-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等のアクリレートが例示され、またメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i s o-プロピルメタクリレート、n-

ブチルメタクリレート、i s o-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリレートが使用される。

- 5 なお上記スチレン変性アクリル樹脂は、成形品との相溶性を損なわない程度において、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i s o-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪族ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、
- 10 弗化ビニリデン等のハロゲン含有単量体、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン等のジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルア
- 15 クリレート、アリルアルコール等の水酸基含有単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレ
- 20 ート、グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基含有単量体、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、p-トリメトキシシリルスチレン、p-トリエトキシシリルスチレン、p-トリメトキシシリル- α -メチルスチレン、p-トリエトキシシリル- α -メチルスチレン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β (N-ビニルペンジ
- 25 ルアミノエチル- γ -アミノプロピル) トリメトキシシラン・塩酸塩等の加水分解性シリル基含有ビニル単量体等の単量体が共重合されてもよい。なお上記単量体は単独で、または二種以上を組合せて使用されてもよい。

更に上記スチレン変性アクリル樹脂の塗膜乾燥性、塗膜物性を改良するためには

通常繊維素誘導体が添加されるが、リサイクルの熱によって変色しない無黄変タイプの繊維素誘導体の使用が望ましい。該無黄変タイプの繊維素誘導体としては、例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ベンジルセルロース、セルロース、アセートブチレート等が例示される。

- 5 上記スチレン変性アクリル樹脂は溶剤に対して優れた溶解性を有し、その溶液は低粘度で糸引きがなく、優れた塗装作業性を有し、かつ成形品に対して優れた接着性を示し、またスチレン系樹脂と相溶性を有する。オレフィン系樹脂の成形品に対しては、塩素化ポリプロピレンのようなハロゲン化オレフィン系樹脂をビヒクルとする塗料またはインキを使用することが望ましい。上記ハロゲン化オレフィン系樹脂は溶剤に対して優れた溶解性を示し、かつ成形品に対して優れた接着性を示し、かつオレフィン系樹脂と相溶性を有する。

- 15 上記熱硬化性樹脂としては、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン共縮合樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、メラミン-アルキド樹脂等がある。

- このような塗料あるいはインキによって塗装または印刷された成形品の廃品は、塗膜を剥離することなくそのまま粉碎してリサイクルすることが出来る。上記相溶性のある樹脂をビヒクルとする塗料またはインキの場合には、該樹脂は熔融状態で成形品の樹脂と分離することなく相溶するので、再生成形品の物性を劣化させない。
- 20 また上記熱硬化性樹脂をビヒクルとする塗料またはインキの場合には、塗膜は剥離除去されることなく成形品の廃品と共に粉碎され、充填剤として再生成形品内に分散するから、再生成形品の物性を劣化させない。

〔複合成品品〕

- 25 成形品には熱可塑性樹脂シートをラベル、シール等として接着剤により接着する場合、あるいは、主部と、該主部に接着剤または溶接棒によって接合される付属部とからなる複合成品品がある。該付属部としては例えば主部に接合されるフレーム、脚部、ボス、ラベル（デカル）等がある。

上記複合成形品の場合、主部、付属部、接着剤、あるいは溶接棒は相互相溶性のある熱可塑性樹脂を材料とすることが望ましく、また接着剤としては熱硬化性樹脂の使用も可能である。相互相溶性のある樹脂を例示すれば、スチレン系樹脂に相溶する樹脂としては、スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC、スチレン変性ア

5 クリル樹脂等が例示され、PPEあるいは変性PPEに相溶する樹脂としては、PPE、変性PPE、スチレン系樹脂、PC、スチレン変性アクリル樹脂等が例示され、オレフィン系樹脂に相溶する樹脂としてはオレフィン系樹脂、ハロゲン化オレフィン系樹脂等である。

更にスチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PC等の成形物に対する接着剤または溶接棒としては、スチレン変性アクリル樹脂が望ましい。上記スチレン変性アクリル樹脂は前記塗料あるいはインキのビヒクルとして使用されるスチレン変性アクリル樹脂と同様なものであり、接着剤として使用する場合には溶剤に対する溶解性に優れ、その溶液は低粘度で糸引きがなく、優れた塗布作業性を有し、また溶接棒として使用する時には溶融が容易で優れた溶接作業性を有し、しかも成形品に対して

10 接着性に優れる。

上記主部、付属部、接着剤または溶接棒の熱可塑性樹脂が相互相溶性にあるもので構成されている複合成形品の製品は分解分別することなくそのまま粉碎してリサイクルすることが出来る。更に該複合成形品は前記した相溶性を有する樹脂をビヒクルとする塗料またはインキで塗装または印刷されることが望ましい。このような複合成形品の廃品は塗膜を剥離することなく分解分別することなく、そのまま粉碎してリサイクルすることが出来る。更に接着剤として熱硬化性樹脂を用いた場合には、塗料やインキの場合と同様粉碎により充填材として再生成形品内に分散する。

20

熱可塑性樹脂シートを接着剤によって成形品に接着する場合でも、該シートおよび接着剤の熱可塑性樹脂は成形品の熱可塑性樹脂と相溶性のあるものを選択し、あるいは接着剤としては、熱硬化性樹脂からなるものを選択する。

25

〔リサイクル〕

上記熱可塑性樹脂成形品の廃品はリサイクルに際しては前記したように粉碎さ

れる。粉碎された廃品はそのまま射出成形されるか、あるいは粉碎物を押出機により溶融し紐状に押出し、回転刃によって切断してペレットとして射出成形される。また前記したように上記廃品粉碎物である再生樹脂は新規熱可塑性樹脂と混合されて射出成形されてもよい。この場合の混合比率は前記したように新規樹脂に対して、1質量%以上、望ましくは5質量%以上とされる。

再生樹脂と新規樹脂とを混合する場合、廃品粉碎物である再生樹脂に新規樹脂粉末を混合し、該混合物をそのまま射出成形するか、あるいは混合物を上記のようにペレット化して射出成形する。

上記リサイクルに際しては製造される再生成形品の物性を改良するためにリサイクル改良剤を添加してもよい。以下に該リサイクル改良剤について説明する。

〔リサイクル改良剤〕

スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PCのリサイクル改良剤として使用されるゴム状物質は、幹部分がジエン系ゴム、オレフィン系ゴムまたはアクリル系ゴムであり、上記スチレン系樹脂、PPE、変性PPE、PCと相溶するグラフト鎖を有するグラフトゴムである。

上記ゴム状物質のうち特に熱安定性に優れているオレフィン系ゴムグラフト重合体およびアクリル系ゴムグラフト重合体が好ましい。

以下、各ゴム状物質について説明する。

(A：オレフィン系ゴムグラフト重合体)

本発明のリサイクル改良剤に使用されるオレフィン系ゴムは α -オレフィンの一種または二種以上の重合体、あるいは該 α -オレフィンの一種または二種以上と共重合可能な他の単量体の一種または二種以上との共重合体であり、特にエチレンと他の α -オレフィンの一種または二種以上との共重合体あるいはさらにそれらと共重合可能な他の単量体、特に非共役ジエン化合物との共重合体である。上記エチレン- α -オレフィン共重合体において、エチレンと共重合される単量体として使用される α -オレフィンとは、炭素数が3～12の α -オレフィンがあり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン

ー 1 等がある。

該非共役ジエン化合物としては、たとえばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、およびイソプロピリデンテトラヒドロインデン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5, 9-シクロドデカトルエン、6-メチル-4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、2, 2'-ジシクロペンテニル、トランス-1, 2-ジビニルシクロブタン、1, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタトリエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン等がある。

これら非共役ジエン化合物の中で好ましいものは、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB)、および/またはジシクロペンタジエン (DCP)、さらに好ましくはジシクロペンタジエンがある。

オレフィン系ゴムグラフト重合体において、その主成分をなすゴムとしてEPMよりもEPDMを用いた方が成形用熱可塑性樹脂の衝撃強度を高くすることができる。

上記オレフィン系ゴムの代表的なものは、エチレン・プロピレン共重合ゴム (EPM)、エチレン・プロピレン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム (EPDM)、エチレン・ブテン共重合ゴム (EBM)、エチレン・ブテン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム (EBDM) である。該EBDMに使用される非共役ジエン化合物は上述したEPDMの場合と同じである。

上記オレフィン系ゴムには対象であるスチレン系樹脂に相溶性を付与するため

にスチレン系単量体あるいは、特にABS、AAS、ASA、AES、AS、ACS等のアクリロニトリルが共混合されたスチレン系樹脂の場合には、スチレン系単量体とニトリル系単量体がグラフト重合せしめられる。

上記オレフィン系ゴムにグラフト重合させるスチレン系単量体としては、例えば
5 スチレン、 α -アルキルモノビニリデン芳香族単量体（たとえば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、 α -メチルジアルキルスチレン等）、環置換アルキルスチレン（たとえばo、m、またはp-ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-第三級ブチルスチレン等）、環置換ハロスチレン（たとえばo-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-プロモスチレン、2, 4-ジクロロスチレン等）、環-アルキル、環ハロ-置換スチレン（たとえば2-クロロ-4-メチルスチレン、2, 6-ジクロロスチレン等）ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等のスチレン系単量体の一種、またはこれらの混合物が用いられる。

また一般にアルキル置換基は1～4個の炭素原子を有し、直鎖および分岐アルキル基の両方が含まれる。
15

上記スチレン系単量体と共に上記オレフィン系ゴムにグラフト重合させるニトリル系単量体としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリルおよびこれらの混合物があげられる。

上記スチレン系単量体およびニトリル系単量体以外に他の単量体を共重合させてもよい。
20

（B：アクリル系ゴムグラフト重合体）

本発明で使用するアクリル系ゴムとは、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の望ましくは炭素数2～8のアルキル基を有するアクリレートの単独重合体、あるいは上記アクリレートの二種以上の
25 共重合体、あるいは上記アクリレートの一種または二種以上とブタジエンあるいはEPDMに使用されているものと同様な非共役ジエン化合物、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、スチレン、エチレン、プロピレン等の他の単

量体の一種または二種以上との共重合体、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の官能性単量体、あるいは γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 p -トリメトキシシリルスチレン、 p -トリエトキシシリルスチレン、 p -トリメトキシシリル- α -メチルスチレン、 p -トリエトキシシリル- α -メチルスチレン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 N - β (N -ビニルベンジルアミノエチル- γ -アミノプロピル) トリメトキシシラン・塩酸塩等の重合性シランカップリング剤との共重合体である。

- 10 汎用のアクリル系ゴムとしては、例えば若干の上記官能性単量体を共重合したポリエチルアクリレート、ポリ n -ブチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、 n -ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体、 n -ブチルアクリレート-エチレン共重合体、 n -ブチルアクリレート- γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体、 n -ブチルアクリレート-ビニルトリメトキシシラン共重合体等であり、望ましいアクリル系ゴムとしては n -ブチルアクリレート/ブタジエンのモル比が30/70以上である n -ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体がある。

- 20 上記アクリル系ゴムは上記オレフィン系ゴムと同様にしてスチレン系単量体あるいはスチレン系単量体とニトリル系単量体とがグラフト重合され、スチレン系樹脂、PPE系樹脂、PC系樹脂の熱可塑性樹脂との相溶性が付与される。

上記リサイクル改良剤は前記廃品粉碎物に混合してそのまま射出成形されるか、あるいは前記廃品粉碎物に混合し、前記したようにペレット化して射出成形されるが、上記リサイクル改良剤の添加量は、通常廃品粉碎物即ち再生樹脂に対して1~10質量%程度とする。

- 25 [その他の成分]

その他リサイクルに際しては、充填剤、可塑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等が補充、添加されてもよい。

〔成形〕

本発明にあっては再生成形品の製造に射出成形法が適用される。そしてひけ、そり、ゆがみ等の欠陥の発生を阻止する、また成形収縮率が変化して、製品の出来上がりが寸法に差が生じないようにするために、金型キャビティ内の成形材料溶融物に
5 射出圧とは別に略均一な圧力を及ぼす。このような射出成形法にはガスアシスト法と発泡射出成形法とがある。

〔発泡射出成形法〕

発泡射出成形法には化学発泡法と機械発泡法とがある。化学発泡法にあっては、上記熱可塑性樹脂に無機系および／または有機系の発泡剤を添加して射出成形を行
10 う。上記発泡剤は例えば無機系のものとしては、水、ドライアイス、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩あるいは酸性炭酸塩、リチウムボロンハイドレート、ソジウムボロンハイドレート等の水素化合物、亜硝酸アンモニウム、亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛等の金属と酸あるいはアルカリの組合せが例示され、有機系のものとしてはジニ
15 トロソペンタメチレンナフタレン、ニトロソペンタメチレンテトラミン、トリニトロソメチレントリアミン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ヒドロジカルボンアミド、N, N'-ジメチルN, N'-ジニトロソテレフタルアミド、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート、パラトルエンスルホンヒド
20 ラジド、2, 4-トルエンスルホンヒドラジド、p-メチルウレタンベンゼンスルホンヒド
ラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒド
ラジド）、p-トルエンスルホンアジド、p-トルエンスルホンヒドラジド、アセトン-p-トル
エンスルホンヒドラゾン、トリヒドラジン、トリアジン、アセトン-p-トル
エンスルホンヒドラゾン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ
25 ニトロソテレフタルアミド、ジアゾアミノベンゼン、1, 1'-アゾビスホルムアミド、ニ
トロウレア、ニトログアニジン等のアゾ化合物、ヒドラジン誘導体、セミカルバジド化
合物、アジ化物、ニトロソ化合物、トリアゾール化合物等の化学発泡

剤、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、ガソリン等の炭化水素、ジクロロエタン、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチルエーテル、メチルエチルエーテル等の低沸点溶剤、あるいは上記低沸点溶剤を熱可塑性樹脂シェル内に封入した発
5 泡性カプセル等が例示される。

機械発泡法にあつては、成形材料の溶融物に空気、窒素ガス、水蒸気、炭酸ガス等の気体を混合する。上記気体の混合は射出成形機の加熱筒内における成形材料溶融域に気体を注入してスクリュウによる混練あるいは加熱筒先端のノズル部分において行われる。この場合加熱筒内の圧力および温度を適当に設定すれば気体、特
10 に炭酸ガスを超臨界状態とすることが出来る。しかしあらかじめ超臨界状態にした炭酸ガスを加熱筒内に送り込んでもよい。

超臨界状態の気体は成形材料溶融物に大量、均一に混合溶解させることが容易であり、また超臨界状態の気体は溶剤となって成形材料溶融物の流動性を改良し、射出成形性を向上せしめる。

15 発泡射出成形にあつては、周知のように射出成形機の加熱筒内あるいはノズル部分で成形材料溶融物は上記化学発泡あるいは機械発泡によって発泡しつつ金型キャビティ内に射出充填されるが、望ましい方法としては気密構造とした金型キャビティ内にあらかじめ空気、あるいは空気との接触で成形材料にガス焼けが生ずるおそれがある場合には不活性な窒素ガス、あるいは炭酸ガス等の気体を封入した上で
20 上記成形材料溶融物を発泡状態で射出充填し、射出途中あるいは射出完了後、あるいは保圧中あるいは保圧完了後に該気体を大気中に放出して発泡構造を形成するガスカウンタープレッシャー法（GCP法）がある。

更に本発明にあつては、成形材料溶融物を発泡状態で複数本のノズルから金型キャビティ内に射出するE x - c e l l - O法、金型キャビティを拡張可能とし、成形材料溶融物をキャビティ内へ射出した後該キャビティの全部、あるいは一部を若干拡張（リセクション、あるいはリセス）してキャビティ内圧を下げ発泡せしめる
25 米国のUSM（商品名）法あるいは東芝機械と旭ダウとが共同開発した発泡成形

法（T A F（商品名）法）、加熱筒内のスクリューを後退可能にし、金型キャビティ内に成形材料溶融物を射出した後、スクリューを所定量後退させてキャビティ内圧を下げて発泡せしめるアライドケミカル社の方法、超臨界の炭酸ガスを用いた米国のトレクセル社M u c e l（商品名）プロセス、旭化成工業（株）が開発したG C Pに炭酸ガスを用い、さらに炭酸ガスを樹脂の可塑剤として利用して、樹脂の流動性を高め金型への樹脂充填を容易にしたり、金型表面状態を樹脂に高度に転写するA M O T E C（商品名）等が適用される。

更に発泡成形にあつては、金型内成形材料は溶融状態で化学発泡剤の分解ガス圧、低沸点溶剤の蒸気圧、炭酸ガス等の気体の圧力等の発泡圧が及ぼされ、金型内に良好に付き回り、また成形物冷却時の収縮も成形物内部に形成される発泡セルによって吸収抑制され、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥発生が防止される。また得られた成形品はキャビティ内面と接触している外表面にはスキン層が形成され、その内面に発泡構造が形成されている。

〔ガスアシスト法〕

ガスアシスト法（成形材料溶融物）は成形材料溶融物を金型キャビティ内に射出すると共に窒素、空気等の気体（ガス）を圧縮高圧状態として該キャビティ内に導入して成形する方法であり、ガスによって付形と保圧・冷却を行う。該ガスアシスト法は成形材料溶融物とガスの注入方法・量により、下記の二つの方法がある。1つの方法は、射出成形材料溶融物の量が金型キャビティの空間より少なく（ショートショット）、射出成形材料溶融物の外側に該ガスを導入し、該溶融物を該ガスで遅延、付形する方法で、棒状、厚物、大中空部を有する成形に適し、他の1つの方法は、金型内にキャビティの空間と略同じ量の成形材料溶融物を射出し（フルショット）、該ガスを溶融物内へ導入して該ガスで保圧する方法で、成形材料溶融物の冷却固化に伴う体積収縮量に匹敵する量のガスが圧入され、薄物板状成形品の成形に適する。

成形材料溶融物にガスを圧入する位置は、加熱筒のノズル、あるいは金型のキャビティに直接、およびランナーを介してキャビティに圧入する。

上記ガスアシスト法としては旭化成工業（株）の Asahi Gas Injection（AGI（商品名）法）、Running（あるいは RP 東プラ）Floating Core Mold (Molding)（RFM（商品名）法）、Gas Press Injection（GPI（商品名）法）、High Hollow Mold（Molding）（H² M（商品名）法）、三菱ガス（瓦斯）化学（株）のシンプレス（商品名）法、
5 米国の GAIN Technology、ドイツ Battenfeld 社のエアーモールド法、コンツール（商品名）法、出光石油化学（株）の Gas Injection Mold（GIM（商品名）法）、新日鐵化学（株）の Partial Frame Process（PFP（商品名）法）等が代表的なものであり、いずれも本発明に適用可能である。また高圧ガスに代えて高圧液体を用いる方法、例えば、米国ヘティンガー社の容易に気化する液体を用いた中空成形法
10（HELGA（商品名）法）等も適用可能である。また本発明では例えば前記 GCP 法や超臨界状態の炭酸ガスを使用した発泡射出成形のような発泡射出成形法にガスアシスト法を組合せることも可能である。

高圧ガスをキャビティに直接、あるいはランナーに注入するための手段としては、一般にニードルピンが使用されるが、ガス逆流を防ぐためにチェックボール入りノ
15 ズルも使用できる。またニードルピンの先端角度は 100° よりも小さい角度として鋭い形状とすることが望ましく、また該ニードルピンは二重筒構造を有し、外筒と内筒との隙間からガスが供給される構造とすることが望ましい。該ニードルピンは成形材料溶融物により容易に加熱され、またニードルピン先端を尖らせることによって、成形材料溶融物の表面部分の固化層が薄くなる傾向があり、低いガス圧で
20 も該固化層が容易に破壊され、ガスが溶融物内部に注入出来る。

ガスアシスト法にあつては、キャビティ内の成形材料溶融物にガス圧を及ぼすことによって、ひけ、反り、ゆがみ等の欠陥の発生が防止され、また冷却収縮も成形品内に形成され、ガス孔によって吸収され、ひけ、反り、ゆがみ等の欠陥発生が防止される。

25 以下、本発明を一実施例によって説明する。なお本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

(成形品の形状と成形樹脂)

ABS、HIPS、HIPS（ジエン系ゴム含有）変性のPPEのそれぞれを成形加工して図1に示す板(2)の片面にリブ(3)をゴバン目状に設けた成形品(1)を製造し、該成形品(1)を粉砕、ペレット化して再成形加工し、再び図1に示す成形品(1)を製造した。

ソリッド（中実）成形およびガスアシスト法の場合の前記成形品(1)の形状は、
L=450mm、W=200mm、t=3mm、縦には高さ15mmで、根元の板厚が2.6mm（板厚t=3mmの約87%）のリブ(3)が縦横に50mmピッチで設けられたリブ構造を有する。射出成形機のゲート位置はサイドゲート1点で、
大きさは3×10mmとした。

発泡射出成形法の場合の前記成形品(1)の形状は、上記ソリッド成形の場合と略同じで、板厚tだけを6mmとした。

(ソリッド成形)

ソリッド成形では射出スピード（溶融樹脂の充填速度）=70%、溶融樹脂の充填圧力（一次圧）=70%として、金型キャビティに溶融樹脂を完全充填後、ひけのない最適な外観を得るために必要な二次圧（保圧）の条件を確認した。その結果バージン材では65%、リサイクル1ターンでは55%、リサイクル2ターン、およびリサイクル3ターンの材料では45%を10秒間かけ、冷却（冷却の設定時間=30秒）完了後成形品を取り出した。

(ガスアシスト法)

上記ソリッド成形と同一の充填速度、充填圧力で金型キャビティに溶融樹脂を完全充填後、直ちに（一次圧完了から、二次圧開始をスタートとして0.5秒）図1に矢印に示す位置に設けられたガスニードルから、窒素を設定圧力15MPaで、10秒間成形品内に注入し、15秒間保持した後、該窒素を大気中に放出した。冷却（冷却の設定はソリッドと同じ30秒）完了後、成形品を取り出した。

ガス注入の条件は、バージン材、リサイクル材同じでも、外観（ヒケ）には差が認められなかったので同一条件とした。

(発泡射出成形法)

ABS、HIPS、変性PPEのそれぞれに発泡剤として0.2重量部のADCA（アゾジカルボン酸アミド）と、0.1重量部に炭酸水素ナトリウムとを添加混合して発泡性成形材料を調整した。

- 5 該発泡成形材料を射出成形機加熱筒内で加熱溶融し含有する混合発泡剤を熱分解しつつ、射出スピード＝90%、溶融樹脂の充填圧力＝90%として、金型キャビティに溶融樹脂を完全充填後、60%の二次圧（保圧）を0.5秒間かけ、冷却（冷却の設定時間＝40秒）完了後取り出した。

- 10 前記したソリッド成形、ガスアシスト法、発泡射出成形法により、ABS、HIPS、変性PPEを材料とする前記成形品1を成形した場合の成形収縮率の変化を表2に示す。ソリッド成形の場合は、いずれの材料においても成形収縮率が常に変化することがわかる。

表1

材質	成形法	バージン材	単位:パーミル(千分率)		
			リサイクル材		
			1ターン	2ターン	3ターン
ABS	ソリッド成形	4.9	5.2	5.4	5.6
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	7.2	7.2	7.2	7.2
HIPS	ソリッド成形	5.1	5.5	5.7	5.6
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	7.2	7.2	7.2	7.2
変性PPE	ソリッド成形	5.0	5.3	5.4	5.4
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	6.8	6.8	6.8	6.8

15 (塗装成形品)

ABS、HIPS、変性PPEと相溶するスチレン変性アクリル樹脂を主成分とした塗料（塗料の配合は表2に記載）を用い、図1に示した成形品1の下面に膜厚15 μ mで塗装した塗装成形品を、塗膜付きのままで粉碎し、ペレット化、再成形加工を行い、再び塗装して粉碎し、ペレット化、再成形加工を繰り返した。

- 20 前記したソリッド成形、ガスアシスト法、発泡射出成形法により、ABS、HIPS、変性PPEを材料とする前記成形品1を成形した場合の成形収縮率の変化を

表 3 に示す。ソリッド成形の場合は、いずれの材料においても成形収縮率が常に変化することがわかる。

表 2

スチレン変性アクリル樹脂	31.1
酸化チタン	10.8
耐湿顔料	11.3
トルエン	16.0
キシレン	14.0
I P A	6.0
イソブタノール	10.6
添加剤	0.2

5 表 3

材質	成形法	単位:パーミル(千分率)		
		リサイクル材		
		1ターン	2ターン	3ターン
ABS	ソリッド成形	5.1	5.3	5.7
	ガスアシスト法	5.7	5.8	5.7
	発泡射出成形法	7.1	7.2	7.2
HIPS	ソリッド成形	5.3	5.8	5.9
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	7.2	7.2	7.2
変性PPE	ソリッド成形	5.3	5.6	5.4
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	6.8	6.9	6.8

(物性回復＝リサイクル改良剤の添加)

ABSには、オレフィン系ゴムにニトリル系単量体と、スチレン系単量体とをグラフト重合せしめたオレフィン系ゴムグラフト重合体を、

10 HIPS、および変性PPEには、オレフィン系ゴムに、スチレン系単量体とをグラフト重合せしめたオレフィン系ゴムグラフト重合体を、

リサイクル1, 2, 3ターンそれぞれに添加し、リサイクルによって低下した材

料の物性回復を図った材料を用いて成形加工した。

前記したソリッド成形、ガスアシスト法、発泡射出成形法により、ABS、HIPS、変性PPEを材料とする前記成形品1を成形した場合の成形収縮率の変化を表4に示す。ソリッド成形の場合は、いずれの材料においても成形収縮率が常に変化することがわかる。

表4

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	リサイクル材		
		1ターン	2ターン	3ターン
ABS	ソリッド成形	5.2	5.3	5.5
	ガスアシスト法	5.7	5.8	5.8
	発泡射出成形法	7.1	7.1	7.1
HIPS	ソリッド成形	5.3	5.5	5.9
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	7.2	7.2	7.2
変性PPE	ソリッド成形	5.3	5.5	5.5
	ガスアシスト法	5.7	5.7	5.7
	発泡射出成形法	6.8	6.8	6.7

(バージン材の混合)

- 10 ABSのリサイクル2ターン材に、同量のABSバージンペレットをタンブラーで混ぜ合わせ、リサイクル材／バージン材＝50／50質量比の混合ペレットを用いて成形加工した。

前記したソリッド成形、ガスアシスト法、発泡射出成形法により、前記成形品1を成形した場合の成形収縮率を表5に示す。

15 表5

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	リサイクル材
		1ターン
ABS	ソリッド成形	5.2
	ガスアシスト法	5.6
	発泡射出成形法	7.1

また、PC/ABSのリサイクル材（市場回収成形品からリサイクルしたりサイクル材）／バージン材＝50／50質量比の混合樹脂を用いて成形加工した。

前記したソリッド成形、ガスアシスト法により、前記成形品1を成形した場合の成形収縮率を表6に示す。

5 表6

単位：パーミル（千分率）

材質	成形法	リサイクル材
		1ターン
PC/ABS	ソリッド成形	5.5
	ガスアシスト法	5.6

10

〔接着剤〕

AS／メチルエチルケトン（MEK）＝20／80質量比で溶解した接着剤（A）と、同様にPSとMEKからなる接着剤（B）と、スチレン変性アクリル樹脂とMEKを成分とする接着剤（C）とを製造した。

15

前記ABSのリサイクル1ターンの成形品1と、リサイクル2ターンの成形品1とを接着剤（A）、または接着剤（C）を用い接着した。

また、HIPSのリサイクル1ターンの成形品同士を接着剤（B）、および接着剤（C）を用いて接着した。

20

接着した成形品をそれぞれ接着剤が付いたまま、粉碎し、ペレット化し接着剤含有のリサイクル材を用いて成形加工した。

前記したソリッド成形、ガスアシスト法、発泡射出成形法により、前記成形品1を成形した場合の成形収縮率を表7に示す。

表7

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	成形収縮率 接着剤(A)、及び(B)	成形収縮率 接着剤(C)
ABS	ソリッド成形	5.2	5.3
	ガスアシスト法	5.6	5.6
	発泡射出成形法	7.2	7.1
HIPS	ソリッド成形	5.3	5.0
	ガスアシスト法	5.6	5.6
	発泡射出成形法	7.2	7.1

(オレフィン系樹脂)

ポリプロピレン (PP) を前記した成形条件と略同じ条件で、ソリッド成形、ガスアシスト法により成形加工し、少し「ヒケ」は認められたが成形品を得た。

- 5 前記成形品 1 を繰り返し成形した場合の成形収縮率の違いを表 8 に示す。ソリッド成形の場合は、成形収縮率が常に変化することがわかる。

表 8

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	バージン材	リサイクル材		
			1ターン	2ターン	3ターン
PP	ソリッド成形	16.1	16.8	16.5	16.2
	ガスアシスト法	16.5	16.6	16.7	16.8

(PP用リサイクル改良剤)

- 10 PPのリサイクル 1, 2, 3 ターンの材料それぞれに、リサイクル改良剤としてエチレン- α -オレフィン (EPM) を 10 質量部加え、ソリッド成形、ガスアシスト法により再度成形加工した。

前記成形品 1 を繰り返し成形した場合の成形収縮率の違いを表 9 に示す。ソリッド成形の場合は、成形収縮率が常に変化することがわかる。

15 表 9

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	リサイクル材		
		1ターン	2ターン	3ターン
PP	ソリッド成形	16.9	16.5	16.3
	ガスアシスト法	16.7	16.7	16.8

(溶接棒)

前記PPでのリサイクル1ターンの成形品同士を、同じPPからなる溶接棒をホットドライヤーで成形品と共に溶融し、互いのに融着させた。

- 5 融着させた前記成形品を粉碎、ペレット化して、ソリッド成形、ガスアシスト法により再度成形加工した。このときの成形収縮率の違いを表10に示す。

表10

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	成形収縮率
PP	ソリッド成形	16.5
	ガスアシスト法	16.7

(スプルーランナー、成形不良品)

- 10 ABSの成形加工時に発生した、スプルーランナー、成形不良品を粉碎して、バージン材に20質量部混ぜ合わせ、ソリッド成形、ガスアシスト法により再度成形加工した。このときの成形収縮率を表11に示す。

表11

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	成形収縮率
ABS	ソリッド成形	5.2
	ガスアシスト法	5.6

POMの成形加工時に発生した、スプルーランナー、成形不良品を粉碎して、バージン材に20質量部混ぜ合わせソリッド成形、ガスアシスト法により再度成形加工した。このときの成形収縮率を表12に示す。

5 表12

単位:パーミル(千分率)

材質	成形法	成形収縮率
POM	ソリッド成形	16.6
	ガスアシスト法	16.8

以上示した表1および表3～12は、それぞれの成形品を23℃の室温で72時間放置した後、3次元測定機で測定して成形収縮率{成形収縮率=(金型の実寸-成形品の実寸)÷金型の実寸×1000}を求めたものである。

- 10 以上により、ガスアシスト法、発泡射出成形法を用いて射出成形した場合は、バージン材およびリサイクルターン数に関わらず成形収縮率は一定になり、リサイクルターン数による成形収縮率の差に対する対応が不要となることがわかる。

(シート成形)

- ASに、AnとStとをグラフト共重合したAnSt-g-ARを20MASS%
15 含む樹脂(AAS)を、260℃で押出成形加工して、シート材を得た。

(印刷)

上記シート材に、ABS樹脂等のスチレン系樹脂と相溶性のあるスチレン変性アクリル樹脂をビヒクルとする印刷インクで印刷をし、シールを得た。

(成形品)

- 20 ABSからなる成形品を製造した。

(塗装)

スチレン変性アクリル樹脂をビヒクルとして、酸化チタンを顔料とする白色塗料を用いて成形品表面を塗装し、更に、前記シート材の印刷に使用したインクと同じ

印刷インクを使用して、塗装した成形品表面に印刷した。

(貼り付け)

上記シールを上記An S t - g - ARと、スチレン変性アクリル樹脂、および可
5 塑剤と、溶剤（酢酸エチルとトルエン）からなる接着剤を用いて上記成形品の表面
に接着した。

(リサイクル)

前記ABS成形品は、塗膜、印刷膜を有し、シールが付されているが、該成形品
はこれらを分離、剥離することなく、塗膜、印刷膜およびシールを有したまま、粉
砕され、ペレット化された。そして、該成形品よりリサイクルペレットが得られた。

10 該リサイクルペレットのI z o d衝撃強度を測定したところ、バージン材が19.
7 k g / c m²であるのに対し、リサイクルペレットのI z o d衝撃強度は16.
7 k g / c m²と低下していた。

(物性回復)

15 前記リサイクルペレットの物性を回復させることを目的として、An S t - g -
EPDM（但し、EPDM中のDは、ジシクロペンタジエン）を5 MASS%加え、
I z o d衝撃強度を測定したところ、該An S t - g - EPDMが加えられたリサ
イクルペレットのI z o d衝撃強度は、20.7 k g / c m²と回復した。

(成形加工)

20 前記したように物性回復させたリサイクルペレットを、一般的な中実成形（ソリ
ッド成形）、ガスアシスト成形（ガスの注入はスプルーランナーから行った）、G
CP法を使用した発泡成形、およびGCP法を使用しない発泡成形によってそれぞ
れ成形加工して成形品を製造した。得られた成形品の成形収縮率を測定し、その結
果を表13にまとめた。

表 1 3

単位:パーミル(千分率)

樹脂	成形方法			
	中実成形	ガスアシスト成形	発泡成形 (GCP有り)	発泡成形 (GCP無し)
新規樹脂	4.9	5.6	6.8	6.8
リサイクル材	5.1	5.6	6.8	6.8

(塗装)

前記したそれぞれの成形品に、再び塗装を施し、塗装適性と、塗膜性能の評価を行った。該評価として、通常の碁盤目試験（1次付着性）、および塗装を施した成形品を温水（40℃）に約100時間浸漬した後に行う碁盤目試験（2次付着性）を行った。

なお、GCP法を使用しない発泡成形によって得られた成形品は、その表面にスワールマークが発生していたので、表面をエメリーペーパー（＃380）でサンディングした後、1回目にスワールマークの影響を小さくするための下塗り塗装を行い、その後、もう一度、2回目の塗装を施した。

(変形)

以上のように、成形品の表面のみに塗装を施した場合において、中実成形によって得られた成形品には、塗料中の溶剤により内部応力が緩和されて、反り、変形が発生した。ガスアシスト法と発泡成形法によって得られる成形品には、内部中空層、発泡層が成形品の応力を吸収し、残留応力が少なく、塗装による反り、変形が少

〔実施例2〕

可燃性のグレードがHBであるABS樹脂（サイコラックZFJ5、宇部サイコン株式会社製）と、グレードがV₀-5VであるABS樹脂（サイコラックZFJ15、宇部サイコン株式会社製）をそれぞれ成形加工して、成形材を製造し、該成

5 形材を粉碎して粉碎材を得た。それぞれのグレードの粉碎材を、 $HB/V_0-5V = 25/75$ 、 $50/50$ 、 $75/25$ の割合で混ぜ合わせてペレット化し、得られたペレットを再び成形加工して成形品（A-1、A-2、A-3）を得た。得られた成形品の成形収縮率を94ULに準拠した燃焼性の試験方法で測定した。測定結果は、表14に示した。

一方、上記粉碎材（HBおよび V_0-5V ）をペレット化し、得られたペレットを $HB/V_0-5V = 25/75$ 、 $50/50$ 、 $75/25$ の割合で混ぜ合わせて、成形加工して成形品（A-4、A-5、A-6）を得た。得られた成形品の成形収縮率を上記方法によって測定した。測定結果は、表14に示した。

10 表14

成形品	新規樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
混合比率(HB/V_0-5V)		25/75	50/50	75/25	25/75	50/50	75/25
成形収縮率(%)	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6

上記の結果から、難燃性の異なる材料を混ぜ合わせて得られる成形品の成形収縮率は、新規樹脂材料の場合と略同じであることが確かめられた。また難燃性の異なる粉碎材を混ぜ合わせて成形品を製造する場合と、難燃性の異なるペレットを混ぜ合わせて成形品を製造する場合においても成形収縮率に殆んど差がないことが確かめられた。

〔実施例3〕

20 ABS樹脂（スタイラック191（色：白）、旭化成工業株式会社製、（以下191と称する））およびABS樹脂（テクノABS 170（色：ブルー）、株式会社テクノポリマー製（以下、170と称する））を用いて、それぞれ射出成形加工して、成形品を得た。得られたそれぞれの成形品を粉碎し、それぞれの粉碎材を、 $(191の粉碎材)/(170の粉碎材) = 25/75$ 、 $50/50$ 、 $75/25$ の割合で混合してペレット化し、得られたペレットを成形加工して成形品（B-1、

B-2、B-3)を得た。得られた成形品(B-1、B-2、B-3)の成形収縮率を上記試験方法によって測定した。測定結果は、表15に示した。

一方、上記粉砕材(191と170の粉砕材)をそれぞれペレット化し、得られたペレットを、(191のペレット) / (170のペレット) = 25 / 75、50 / 50、75 / 25の割合で混合し、成形加工して成形品(B-4、B-5、B-6)を得た。得られた成形品(B-4、B-5、B-6)の成形収縮率を上記した試験法によって測定した。測定結果は、表15に示した。

表15

成形品	新規樹脂 (191)	新規樹脂 (170)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
混合比率 (191/170)			25/75	50/50	75/25	25/75	50/50	75/25
成形収縮率(%)	5.6	5.6	5.6	5.7	5.6	5.6	5.7	5.7

10

上記の結果から、樹脂メーカー、グレード、即ち組成の異なる材料を混ぜ合わせて得られる成形品の成形収縮率は、新規樹脂材料より得られる成形品の成形収縮率が略同じであることが確かめられた。また組成の異なる粉砕材を混ぜ合わせて成形品を製造する場合と、組成の異なるペレットを混ぜ合わせて成形品を製造する場合、
15 においても成形収縮率に殆んど差がないことが確かめられた。

〔実施例4〕

ABS樹脂(スタイラック191)を成形加工して成形材を製造し、得られた成形材を粉砕してペレット化した。このようにして得られたペレットをリサイクル1ターンのペレット(1ターンペレット)とした。該1ターンペレットを使用して成形加工して成形材を製造し、得られた成形材を粉砕し、ペレット化した。このようにして得られたペレットをリサイクル2ターンのペレット(2ターンペレット)とした。以後、同様の操作を繰り返して、3ターンペレット、4ターンペレットを得
20

た。

得られた1～4ターンペレットと新規樹脂とをそれぞれ、新規樹脂／1ターン／
2ターン／3ターン／4ターン＝20／20／20／20／20、10／10／2
0／30／30および5／10／25／25／35の割合で混合してそれぞれペ
5 レット化した。得られたペレットからそれぞれ成形品（C、DおよびE）を製造し、
その成形品の成形収縮率を測定した。なお測定方法は、上記実施例と同様であり、
測定結果は表16に示した。

表16

成形品	C	D	E
混合比率 (新規樹脂/1ターン/2ターン/3ターン/4ターン)	20/20/20/20/20	10/10/20/30/30	5/10/25/25/35
成形収縮率(%)	5.6	5.6	5.6

10 上記の結果から、リサイクルターン数の異なる材料を混ぜ合わせて得られるそれ
ぞれの成形品の成形収縮率は、何れも同じであることが確かめられた。

産業上の利用可能性

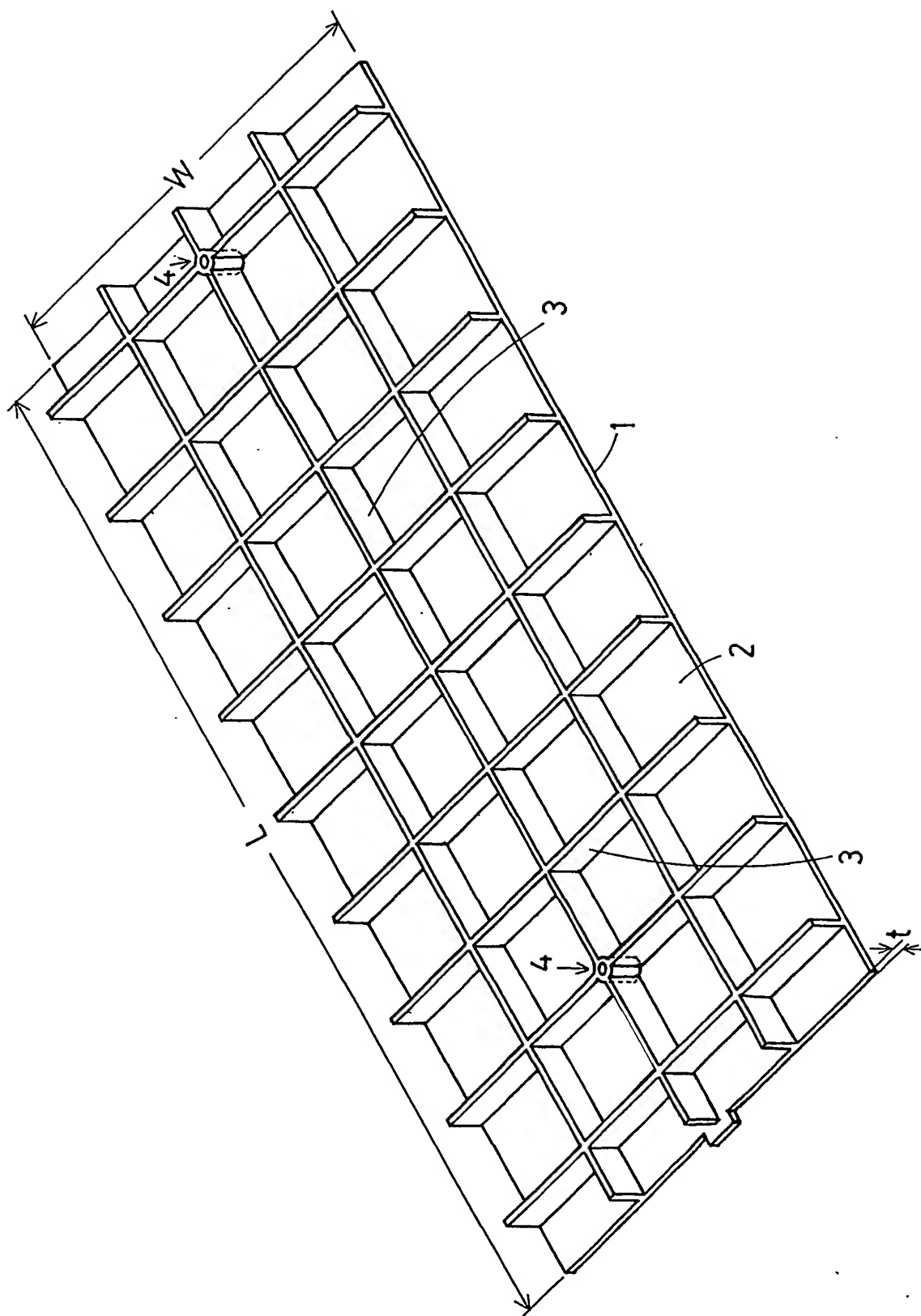
15 本発明では、射出成形時に注入ガス圧あるいは発泡剤分解時に発生するガス圧に
よって成形材料熔融物が金型内に良好に付き回り、また冷却時の成形物の収縮も抑
制され、その結果、ひけ、ゆがみ、反り等の欠陥のない寸法の安定した商品価値の
高いリサイクル樹脂成形品を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂成形品の廃品から回収した再生熱可塑性樹脂あるいは該再生熱可塑性樹脂を1質量%以上新規熱可塑性樹脂に配合した配合物をガスアシスト法または発泡射出成形法によって射出成形することを特徴とする再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
2. 前記熱可塑性樹脂はスチレン系樹脂である請求項1に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
3. 前記熱可塑性樹脂はオレフィン系樹脂である請求項1に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
4. 前記熱可塑性樹脂はジエン系ゴムおよび／またはオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを含んでいる請求項1～請求項3に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
5. 前記再生熱可塑性樹脂あるいは前記配合物を射出成形するにあたり、前記再生熱可塑性樹脂あるいは前記配合物に、該熱可塑性樹脂と相溶するゴム状物質をリサイクル改良剤として1～5質量%添加配合する請求項1～請求項4に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
6. 前記熱可塑性樹脂はスチレン系樹脂であり、該ゴム状物質はジエン系ゴムおよび／またはオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを幹部とし、スチレン系樹脂と相溶性を有する重合鎖をグラフト鎖とするグラフト重合体である請求項5に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
7. 前記熱可塑性樹脂はオレフィン系樹脂であり、該ゴム状物質はエチレン- α -オレフィン共重合体である請求項5に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法
8. 前記熱可塑性樹脂成形品の表面には、前記熱可塑性樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂をビヒクルとして使用した塗料および／またはインキが塗布されている請求項1～請求項7に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

9. 前記熱可塑性樹脂成形品の表面には、前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂のシートが、前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂からなる接着剤によって接着されている請求項1～請求項8に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法

- 5 10. 前記熱可塑性樹脂成形品は主部と、該主部に接着剤または溶接棒によって接合されている付属部とからなり、該接着剤は前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂からなり、該溶接棒は前記熱可塑性樹脂と相溶性のある熱可塑性樹脂からなる請求項1～請求項9に記載の再生熱可塑性樹脂成形品の製造方法



圖一

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C45/00, B29B17/00 // B29K25:00, 23:00, 21:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C45/00, B29B17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 906817 A1 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD.), 07 April, 1999 (07.04.99), Par. Nos. [0001], [0037], [0153], [0184] to [0187], [0263] to [0266]; Claims & WO 97/38838 A1	1-8
X	JP 8-59967 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims; Par. Nos. [0030], [0050] (Family: none)	1-3, 8
X	JP 2001-323130 A (Toray Industries, Inc.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims; Par. Nos. [0036], [0038], [0044] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2003 (14.04.03)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C45/00、B29B17/00 // B29K25:00、23:00、21:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C45/00、B29B17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 906817 A1 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD), 1999.04.07, [0001]、[0037]、[0153]、[0184] - [0187]、[0263] - [0266]、Claims &WO 97/38838 A1	1-8
X	JP 8-59967 A (三菱化学株式会社), 1996.03.05, 特許請求の範囲、【0030】、【0050】 (ファミリーなし)	1-3, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上坊寺 宏枝



4F

9834

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-323130 A (東レ株式会社) , 2001. 11. 20, 特許請求の範囲、【0036】、【0038】、【0044】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2001-353742 A (旭化成株式会社) , 2001. 12. 25, 特許請求の範囲、【0001】、【0007】、【0012】、 【0013】、【0018】、【0019】、【0043】 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 2001-38729 A (株式会社日立製作所) , 2001. 02. 13, 特許請求の範囲、【0001】、【0026】、【0027】、 【0029】 (ファミリーなし)	1, 4, 5
EX	JP 2002-264164 A (三井化学株式会社) , 2002. 09. 18, 特許請求の範囲、【0023】、【0031】 (ファミリーなし)	1-5
EX	JP 2003-62854 A (ポリプラスチックス株式会社) , 2003. 03. 05, 特許請求の範囲、【0006】、【0007】、【0012】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-3
EX	JP 2002-137270 A (株式会社日本製鋼所) , 2002. 05. 14, 特許請求の範囲、【0020】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-3
A	EP 1166985 A1 (SUZUKA FUJI XEROX CO., LTD) , 2002. 01. 02, 文献全体 &US 2002/103267 A1 &WO 00/53384 A1	1-8